

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-236560

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/00
G01N 27/416
G06T 1/00
G06T 7/00

(21)Application number : 08-271875

(71)Applicant : HORIBA LTD

(22)Date of filing : 21.09.1996

(72)Inventor : TOMITA KATSUHIKO

(30)Priority

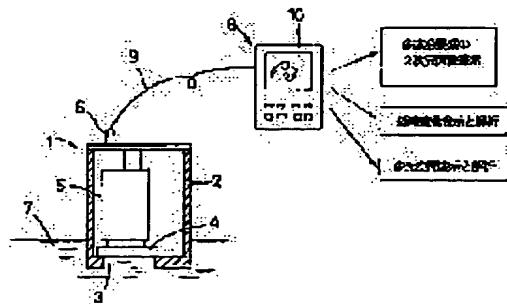
Priority number : 07354450 Priority date : 29.12.1995 Priority country : JP

(54) APPARATUS FOR OBSERVING TRANSIENT PHENOMENON AT INTERFACE OF FOREIGN SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To display measuring results in real time by using a chemical/physical sensor CCD and measuring a transient phenomenon in a wide range at an interface of an object to be measured such as a gas, a liquid, a solid or the like and the sensor in two dimensions at high speed.

SOLUTION: For example, an opening 3 is formed at a lower part of a case 2 of a pH measurement camera 1. A chemical/physical sensor CCD 4 is provided to face a solution 7 to be measured. A control circuit 5 controls the CCD 4 and a signal of the circuit 5 is taken out from a take-out opening 6. A computer 8 as an image-analyzing device processes two-dimensional signals sent from the camera 1 via a signal cable 9, displaying a two-dimensional image of an element of many components, displaying/analyzing a chance with time, analyzing/displaying a multi-dimensional space, etc. A display part 10 displays analyzed results. Accordingly, the image can be chemically analyzed at high speed in real time. A high-speed analysis is achieved without missing an instantaneous chemical reaction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

受付
97.10.2
知的所有権部

P-1500A

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236560

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int. Cl.	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 01 N	27/00		G 01 N 27/00	Z
	27/416		27/46	U
G 06 T	1/00			3 5 3 Z
	7/00		G 06 F 15/62	3 8 0
				4 5 0

審査請求 未請求 請求項の数2 F I (全7頁)

(21)出願番号 特願平8-271875
(22)出願日 平成8年(1996)9月21日
(31)優先権主張番号 特願平7-354450
(32)優先日 平7(1995)12月29日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

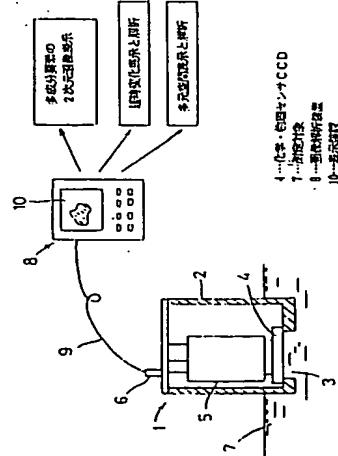
(71)出願人 000155023
株式会社堀場製作所
京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
(72)発明者 富田 勝彦
京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内
(74)代理人 弁理士 藤本 英夫

(54)【発明の名称】異物質界面における過渡的現象観測装置

(57)【要約】

【課題】ガス、液体、固体など測定対象とセンサとの界面における広範囲な過渡的現象を2次元高速計測を行い、計測結果をリアルタイムで表示することができる異物質界面における過渡的現象観測装置を提供すること。

【解決手段】ガス、液体または固体などの測定対象と接触して化学・物理センシングするセンサ部11と、このセンサ部11による信号の電荷が転送部13を介して転送されるCCD部12とからなる化学・物理センサCCD4と、この化学・物理センサCCD4からの信号を画像解析する画像解析装置8と、解析結果を表示する表示装置10とから構成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ガス、液体または固体などの測定対象と接触して化学・物理センシングするセンサ部と、このセンサ部による信号の電荷が転送部を介して転送されるCCD部とからなる化学・物理センサCCDと、この化学・物理センサCCDからの信号を画像解析する画像解析装置と、解析結果を表示する表示装置とからなることを特徴とする異物質界面における過渡的現象観測装置。

【請求項2】センサ部が2次元構造である請求項1に記載の異物質界面における過渡的現象観測装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ガスや液体あるいは固体とセンサ面のように異なる物質の界面における過渡的現象を観測することができる異物質界面における過渡的現象観測装置に関する。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】従来より、光や放射線などの電磁波や超音波などを用いて非接触で測定対象を1次元または2次元計測するものとして、MOS型やCCD方式で計測することが幅広い分野で提案されている。一方、測定対象と接触する計測方式においては、その計測に用いられるセンサのアレー化が技術課題となつておらず、走査方式は機械的手法とハイブリッドに組み合わせる2次元計測が提案されている。

【0003】例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33 (1994) pp. L394-L397に記載してあるような光走査型センサは、デバイスに光を照射し、発生する光キャリヤを信号電流として活用し、2次元計測の方法として利用されている。しかしながら、高速計測、特にテレビのようなリアルタイム計測では、光キャリヤの発生時間が律速となり、高速化が妨げられている。

【0004】そして、電気化学関連のセンサにおいては、pHのようにセンサと溶液との界面での電気化学的二重層の安定状態での起電力を前提とした物性計測値であるところから、センサから得られる信号を測定系が安定するまで待って測定することが前提と考えられている。また、校正液や比較電極との間に発生する電位を標準として測定している。そのため、系全体が大きくなり、リアルタイムでのpH計測はきわめて困難となる。

【0005】一方、測定対象としては、通常の溶液からマイクロ化され、微生物や細胞表面でのpH分布測定を対象とするようになってくるなど、測定対象の微細化と、2次元計測を高速で測定する要求が生じてきている。

【0006】この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、ガス、液体、固体など測定対象とセンサとの界面（異物質界面）における広範囲な過渡的現象を2次元高速計測を行い、計測結果をリアルタイムで表示する

ことができる異物質界面における過渡的現象観測装置（以下、単に過渡的現象観測装置という）を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明の過渡的現象観測装置は、ガス、液体または固体などの測定対象と接触して化学・物理センシングするセンサ部と、このセンサ部による信号の電荷が転送部を介して転送されるCCD部とからなる化学・物理センサCCDと、この化学・物理センサCCDからの信号を画像解析する画像解析装置と、解析結果を表示する表示装置とからなることを特徴とする異物質界面における過渡的現象観測装置。

【0008】

【発明の実施の形態】この発明は、化学・物理センサ部とCCD部をモノリシック型に一体化した化学・物理センサCCDによってセンシングを行い、このセンシングによって得られる2次元信号を、コンピュータやパソコンにおいて画像解析演算ソフトウェアを用いて解析し、その結果を異物質界面における過渡的現象としてリアルタイムで表示するものである。

【0009】化学・物理センサCCDは、ガス、液体、固体などの測定対象と接触し、化学・物理センシングを行う感応・応答物質層／絶縁層／電極層の三層または感応応答物質／電極の二層からなり、2次元的な広がりを有するセンサ部と、このセンサ部によって得られるセンサ信号である電荷をCCD部に転送する転送部と、2次元的広がりを有するCCD部とからなる。

【0010】この発明の過渡的現象観測装置によれば、センサ部による高速サンプリングと画像解析装置における画像解析演算ソフトウェアとの組合せによって、異物質界面における過渡的現象を1、2または3次元的に表示したり、さらには、2次元信号を積分や差分するなどn次元加工することにより、n次元表示することができる。

【0011】今までの考え方では、例えばpH測定を行う場合、界面での電気化学2重層が温度的にも時間的にも安定になった時点で測定値を求めることが一般的であるが、この発明では、CCDを用いることにより、テレビのように界面での電位変化を画像として計測し、ビデオカメラのように撮影して、画像解析演算ソフトウェアを用いて解析した後、これを表示している。

【0012】化学・物理センサCCDは、全てのセンサ列（センサ列）において一定周期で一定時間蓄積された信号電荷は、センサ列に隣接して設けられたシフトゲート（MOSスイッチの一種）でシフトゲートを開く（スイッチオン）ことにより、一齊に転送部（CCDアナログシフトレジスタ）に移される方式によって計測を行う。

【0013】測定対象としては、ガス、液体、固体（粉体、流動体を含む）などであり、センサ部の特定感応層

により選択的に反応する化学センシングと、物理的接触による界面現象に電荷変動するあらゆる現象に応用が可能である。

[0014]

[実施例] 実施例について、図面を参照しながら説明する。図1は、この発明の過渡的現象観測装置の全体構成を概略的に示すもので、この図において、1は例えばpH測定用の化学・物理カメラで、適宜材質よりなるケース2の下部に開口3が形成され、この開口3に臨むようにして化学・物理センサCCD4が設けられている。5は化学・物理センサCCD4の制御回路、6は信号取り出し部である。7は測定対象としての例えば溶液である。

[0015] 8は画像解析装置としてのコンピュータで、信号ケーブル9を介して化学・物理カメラ1から送られてくる2次元信号を処理する画像解析演算ソフトウェアを適宜ロードできるように構成されており、多成分要素の2次元画像を表示したり、経時変化表示と解析や多元空間表示と解析などを行う。10は解析結果を表示する表示部である。この表示部10は画像解析装置8と別体構成でもよい。

[0016] 図2は、化学・物理センサCCD4の一例を概略的に示すもので、この実施例では、溶液などのpHを測定するように構成されている。すなわち、化学・物理センサCCD4は、ガス、液体または固体と接触して化学・物理センシングを行うセンサ部11と、このセンサ部11とモノリシックに形成されるCCD部12(図4参照)と、センサ部11によって得られた信号電荷をCCD部12に転送する転送ゲートからなる転送部13(図3参照)とから構成されている。

[0017] 前記センサ部11は、Si基板14上にSiO₂よりなる絶縁層15を形成し、その上面にSi₃N₄よりなるpH応答膜(感応部の一種)16として形成したMOS(Metal-Oxide-Semiconductor)構造に構成されており、チャンネルスリットを介して、2次元方向に多数設けられている。17、18は例えばP型にドープされた半導体部で、Si基板14とは独自の電位を保つことができるとともに、絶縁層15の上面のpH応答膜16に設けられる取り出し電極19、20とは絶縁層15を貫通する導電部21、22を介して電気的に接続されている。23は耐水性、遮光性および耐候性を有するバッシベーション膜である。

[0018] そして、24はpH応答膜16に接するよう設けられる溶液7に浸漬される比較電極、25はSi基板14に設けられたオーミック電極である。26は比較電極24とオーミック電極25との間に一定のバイアス電圧を印加する直流電源、27は半導体部17、18間に電位差勾配を付けるための直流電源である。また、28は直流電源27による電圧V₀よりも大きい電

圧V₁を印加するための電圧端子である。

[0019] 通常のISEITでは、溶液7とpH応答膜16との界面における溶液7の変動に伴う電位変動をセンサ出力とするものであるが、この実施例においては、P型にドープされた半導体部17、18に対して、通常の動作電圧から外れた電圧V₀をかけておき、測定時には電圧端子28を介して最適動作電圧V₁となるパルス電圧を印加する(図3(A)参照)。そして、このパルス電圧の印加時間t₁中、半導体部17、18間に

は、溶液7とpH応答膜16との界面における溶液7の変動に伴う電位差に関係した電流が流れる(図3(B)参照)。この電流の大きさは、前記変動に応じて異なる。この電流は、さらに電荷を輸送するためのCCDデバイスの電荷蓄積部に流れる(図3(C)参照)。

[0020] そして、図4および図5は、それぞれ、化学・物理センサCCD4の電気的構成およびCCD部12の2次元素子構造を概略的に示すものである。すなわち、転送部13は、センサ部11からの信号電荷をCCD部12に転送するものであるが、図4に示すように、転送クロックを端子29に入力することにより、各センサ部11に対応するように設けられたシフトゲート(MOSスイッチの一種)30を同時にオンさせて、CCD31に一旦送るようにしている。32はリセットゲートである。

[0021] このように、センサ部11からの信号は全てCCD31に入るが、センサ部11からの蓄積電荷は、図5に示した2次元素子の構造においては、隣接するシフトゲートを通して全画素分が一旦並設された垂直レジスタ33の各ビットに同時に移される。

[0022] すなわち、2次元構造のCCDにおいては、図5に示すように、垂直レジスタ33に移された信号電荷は、転送クロックを端子34に入力することにより、1行分ずつ水平レジスタ35に移され、読み出しクロックを端子36に入力することにより読み出され、出力部37を介して、情報として読み出される。

[0023] このように、限られたシリコン基板の面積(例えば1cm²以下)に多数の画素(～400×500)を並べた感光素子で画像信号を順次走査し、2次元信号が得られる。

[0024] 前記化学・物理カメラ1によって得られた2次元信号は、ケーブル9を介してコンピュータ8に送られ、画像処理される。また、テレビ画面によって電荷変動現象が表示することもできる。

[0025] ところで、前記化学・物理カメラ1によって得られる2次元信号は、基本的にはテレビを用いて動画として観測することができるが、CCD部12におけるウェルに蓄積できる電荷量に限度があり、最適値を超えた信号電荷をウェルに注入すると、ブルーミング現象が生ずるので、センサ部11から取り出す電荷量を制限する必要がある。一方、pHを測定する場合、そのサン

プリング時間内にきわめて大きいpH変化が生じた場合には、感度がありすぎて、2次元分布として測定できないことも理論的には考えられる。

【0026】しかしながら、溶液7中のイオンの移動度は、光などの電磁波と異なり遅いことや微細な部分での高速サンプリングで大きな変化が起こりにくいなどから、画面の表示ではpHが大きく変化することが予想され、その場合、画面での表示では激しく変動する測定値の全体を把握できないこともある。

【0027】例えば、pH4からpH7に向かうように滴定された溶液7を観察する場合、画面には、図6に示すように、pH4からpH7の状況に応じて複雑な图形が表示されるものと予想される(図中のa～d)。この画面に対して、当初から適正なpHの校正を迅速に行なえる場合があるかもしれないが、実際には、校正はリアルタイムでは困難である。その場合には画面での変化の意味、数値化ができないと、計測装置としての機能は果たせない。

【0028】そこで、コンピュータ8に対するソフトウェア機能を組み合わせることにより、画面での現象を校正したり、数値化したり、部分表示化したり、経時表示化することができる。例えば、同一条件での測定であれば、直前で予備実験での画像との比較による校正や、時間t₁と時間t₂での画像の差分をとて表示(差分表示)したり、時間t₁の初期画面aと時間t₂の最終画面dとの差による反応全体での変化画面と数値化表示が可能となる。また、特定の部分での反応速度も表示することができる。

【0029】そして、上述のようにして構成されたpH測定に用いる過渡的現象観測装置においては、センサ部11で蓄積される信号電荷量は最大pH差を0.1pH(0.1mV)として、1/30秒間に発生する電荷量をCCD部12の飽和電荷量とし、1μmサイズの微生物を0.001pHの分解能で観察することができる。

【0030】そして、主な性能を示すと、

- 1) pHセンサ用2次元CCD
- 2) pH分解能: 0.001pH
- 3) 画素サイズ: 20μm × 20μm
- 4) 1画素の感応部サイズ: 20μm × 20μm
- 5) 30フレーム/秒(512 × 512画素)
- 6) 有効画素数: 水平768 × 垂直494
- 7) 総画素数: 水平811 × 垂直508(約41万画素)

【0031】なお、表示pH応答膜16としては、上述のSi₃N₄/SiO₂/Siに代えて、Ta₂O₅/SiO₂/SiのMOS構造としてもよく、さらに、MOS構造に代えて、MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造としてもよい。また、電極24をCCD部12にモノリシックに取り込んだ構成にしてもよい。

【0032】上述の実施例は、溶液7のpH用の過渡的現象観測装置であったが、この発明は、これに限られるものではなく、ガス用としての使用することができる。この場合、感應部16をP_i触媒とし、水素などのガスとの接触反応により電位を発生させるようにする。このガス用の過渡的現象観測装置においても、電極24をCCD部12にモノリシックに取り込んだ構成にしてもよいことは言うまでもない。

【0033】また、この発明の過渡的現象観測装置は、物質の分離や拡散現象をも観察することができる。これらの現象を計測に利用した最もよく知られた分離手法にクロマトグラフィがある。このクロマトグラフィは、管の中に充填剤を詰め、この管の中を、様々な物質の混ざった試料をキャリア用の液体や気体によって移動させて、それぞれの物質に分離する手法であるが、管を通る間に試料中の個々の物質と充填剤との吸着性の違いによって移動速度に差が生じ、物質ごとに分かれて管から出てくる。この順次出てきたものを取り出して生成したり、定性・定量分析に用いられる。

【0034】この発明の過渡的現象観測装置においては、基本的にセンサ界面と物質の接触による電荷変化を捉えることができるので、センサ部11上に構成された充填剤を流れていく液体やガスの充填剤への吸・脱着過程は、そのままセンサ界面での電気化学的二重層の変化に繋がり、充填層である微粒子界面電位分布の計測にも用いることができる。

【0035】この過渡的現象観測装置においても、電極24をCCD部12にモノリシックに取り込んだ構成にしてもよいことは言うまでもない。分離状態の観測のほかにも時間経過により流速分布も画像計測によって演算表示することができる。

【0036】そして、ガスあるいは液体クロマトグラフィの最終段に2次元センサとして利用できるだけでなく、分離生成された測定対象、例えば遺伝子、蛋白質、細胞などを上記第1実施例のようにして測定することができる。

【0037】また、これ以外にも、測定対象が粉体である場合、感應部16に粉体を接触させることにより、粉体界面の電位測定を行うことができ、触媒などのより一掃の解明が促進される。さらに、電気泳動にも適用することができる。

【0038】さらに、センサ部11の構造としては、感應・応答物質層/電極の二重層としてあってもよい。すなわち、これは、絶縁層の上での電荷移動ではなく、電子伝導が主体となる金属や比抵抗が小さいシリコンなどの半導体層上の感應・応答物質層を設ける構造である。溶液と電子のやり取りを行う電極が溶液と接する構造である。このように構成したものとしてはバイオセンサがある。

【0039】上述したように、この発明の過渡的現象観

測定装置は、種々の物質をその測定対象とするものであるとともに、各種の電気化学測定法に適用することができる。以下にその測定法を列記する。

・pH、各種イオン濃度・酵素反応計測と反応の2次元動的測定

・酸化還元反応の2次元動的観察および解析

・滴定の2次元動的観察および解析

・腐蝕の2次元動的観察および解析

・電解重合の電極付近での2次元動的観察および解析

・分光電気化学の2次元動的観察および解析

・生化学の2次元動的観察および解析

・微生物の2次元動的観察および解析

・サイクリックボルタンメトリーの2次元動的観察および解析

・ディファレンシャルバルスボルタンメトリー

・リニアバルタンメトリー

・矩形波ボルタンメトリー

・シングルステップクロノアンメトリー&クロノクーロメトリー

・ダブルステップクロノアンメトリー&クロノクーロメトリー

・ストリッピングボルタンメトリー

【0040】

【発明の効果】この発明は、以上のような形態で実施され、以下のような効果を奏する。

【0041】① 0.1秒ごといつた高速でリアルタイムに化学画像解析を行うことができ、一瞬の化学反応を

見逃すことなくハイスピードで解析を行うことができる。

【0042】② 物質表面での化学的相互作用をリアルタイムに観察することができる。

【0043】③ 液体の流れや一瞬の化学反応の過渡現象の分布を高感度、高画質な化学画像として解析することができる。

【0044】④ そのほか、リアルタイム化により、所謂リアルタイムカメラや携帯カメラとしての用途も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の過渡的現象観測装置の全体構成を概略的に示す図である。

【図2】化学・物理センサCCDの一例を概略的に示す図である。

【図3】センサ部の動作を説明するための図である。

【図4】化学・物理センサCCDの電気的構成を概略的に示す図である。

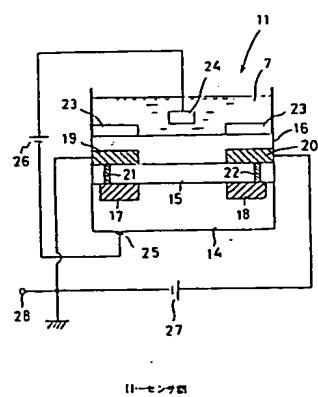
【図5】CCD部の2次元電子構造を概略的に示す図である。

【図6】ソフトウェアによる2次元信号の処理と表示方法を説明するための図である。

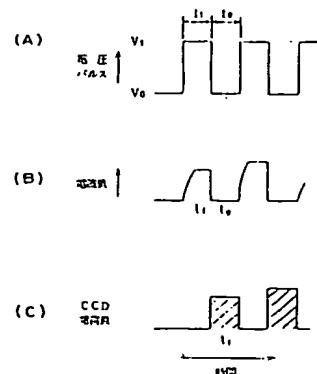
【符号の説明】

4…化学・物理センサCCD、7…測定対象、8…画像解析装置、10…表示装置、11…センサ部、12…CCD部、13…転送部。

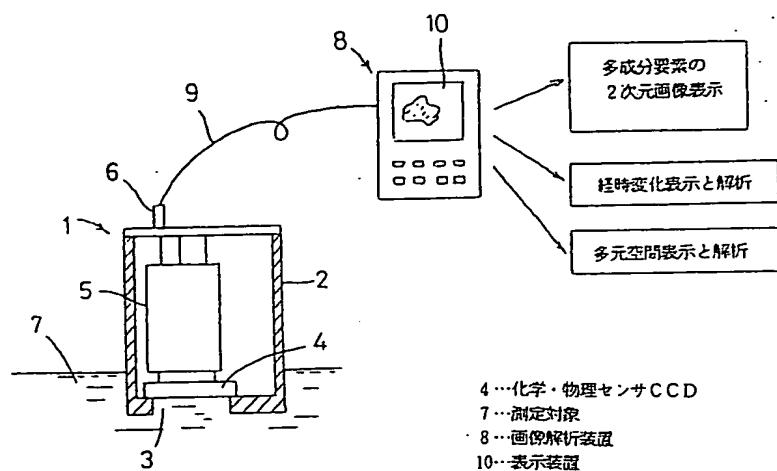
【図2】



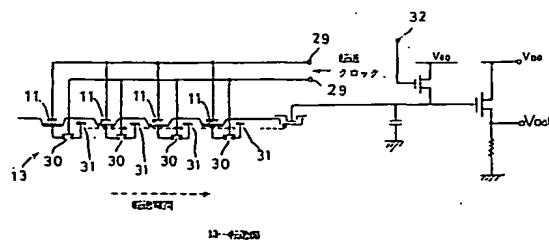
【図3】



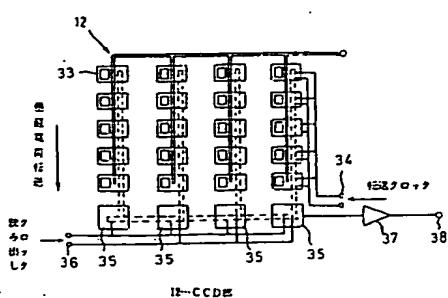
[図 1]



[图4]



(図5)



(図6)

